

УДК 542.06:542.943:661.887

Synthesis of LaCoO_3 in Mild Hydrothermal Conditions

**Eugene V. Dokuchits*, Angelina N. Tafiievich,
Natalya V. Shtertser and Tatyana P. Minyukova**
*Boreskov Institute of Catalysis SB RAS
5 Lavrentiev, Novosibirsk, 630090, Russia*

Received 22.11.2018, received in revised form 27.11.2018, accepted 02.04.2019

Regularities of formation of LaCoO_3 oxide with a perovskite-type structure from precursors obtained by the citrate method and the original deposition method under conditions of mild hydrothermal synthesis using organic templates: ethylene glycol, D-glucose, D-galactose and D-fructose are considered. The proposed method of synthesis provides the necessary homogenization of cations in the resulting precursor compound and the homogeneous nature of the oxide compound. The absence at the final stage of the synthesis of reducing conditions makes it possible to further modify the formed perovskite with noble metals.

Keywords: LaCoO_3 , perovskite synthesis, hydrothermal synthesis, citrate method.

Citation: Dokuchits E.V., Tafiievich A.N., Shtertser N.V., Minyukova T.P. Synthesis of LaCoO_3 in mild hydrothermal conditions, J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2019, 12(2), 177-187. DOI: 10.17516/1998-2836-0117.

© Siberian Federal University. All rights reserved

* Corresponding author E-mail address: oschtan@catalysis.ru

Синтез оксида LaCoO_3 в мягких гидротермальных условиях

**Е.В. Докучиц, А.Н. Тафилевич,
Н.В. Штерцер, Т.П. Минюкова**

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Россия, 630090, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5*

Рассмотрены закономерности формирования оксида LaCoO_3 со структурой типа перовскита из предшественников, полученных цитратным методом и по оригинальной методике осаждения в условиях мягкого гидротермального синтеза с использованием органических темплатов: этиленгликоля, D-глюкозы, D-галактозы и D-фруктозы. Предложенная методика синтеза обеспечивает необходимую гомогенизацию катионов в получаемом соединении предшественнике и гомофазность оксидного соединения.

Ключевые слова: LaCoO_3 , синтез перовскитов, гидротермальный синтез, цитратный метод.

Структура соединения предшественника является определяющей для структуры формируемого оксидного образца. При синтезе перовскитов методом соосаждения гомогенизация катионов в соединении-предшественнике – обязательное условие для формирования структуры перовскита при термической обработке.

За исключением трудоемких классических механохимических методов синтеза перовскитов на сегодняшний день наибольшее распространение получил метод полимерных комплексов (метод Пекини) и его упрощенный вариант – цитратный метод, заключающийся в формировании однородного геля, содержащего хелатные комплексы катионов [1], что препятствует расслоению системы. В качестве комплексообразователя обычно используется лимонная кислота, а в качестве сополимера – этиленгликоль, хотя возможны различные вариации: глицерин, глицин и др. Однако подобный метод имеет свои ограничения, так как в такой системе не могут быть стабилизированы катионы металлов, таких, например, как серебро или платина, которые легко восстанавливаются органическим комплексообразователем.

Получение перовскитов путем совместного осаждения катионов карбонатами или щелочами не может обеспечить однородного катионного распределения в соединении-предшественнике. Образующееся соединение-предшественник приводит к формированию в результате термической обработки смеси фаз перовскита и различных оксидов и карбонатов, что объясняется расслоением системы. На примере синтеза LaCoO_3 был предложен метод синтеза соединения-предшественника в присутствии мягких органических темплатов: этиленгликоля, D-глюкозы, D-галактозы и D-фруктозы. Он заключается в формировании на начальном этапе алкоколятов кобальта, медленно расщепляющихся в ходе последующего синтеза в мягких гидротермальных условиях. При этом из раствора удаляется как органический темплат, так и нитрогруппы исходных нитратов солей. На завершающем этапе гидро-

термального синтеза, после полного расщепления органического темплата становится возможным внесение в систему легко восстанавливаемых металлов.

Синтез образцов

В настоящей работе использовались следующие реактивы: $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (хч, Реахим, ТУ 6-09-4676-83), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ч, Реахим, ГОСТ 4528-78), лимонная кислота (чда, Экрос, ГОСТ 3652-69), NaOH (хч, Экрос, ГОСТ 4328-77), D-глюкоза (ч, Реахим), D-галактоза (ч, Реахим, ГОСТ 975-88), D-фруктоза (ч, пищев.), HNO_3 (осч, База № 1 Химреактивов, ГОСТ 11125-84), $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ (хч, Реахим, ГОСТ 19710-83), $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (Реахим, ГОСТ Р 51999-2002). Для приготовления растворов применяли дистиллированную воду.

Образец сравнения LaCoO_3 был получен цитратным методом. Для этого нитраты лантана и кобальта в количестве по 0,03 моль каждый и лимонная кислота массой 23 г были растворены в 50 мл этанола при комнатной температуре. Полученный раствор разбавили 50 мл воды, а затем выпаривали под вакуумом при температуре 90 °С до получения однородного геля. Полученный гель высушивали под инфракрасной лампой при температуре 100 °С. При этом наблюдалось выделение из геля NO_2 .

Остальные образцы LaCoO_3 были получены методом соосаждения в присутствии органического темплата. Для этого нитраты лантана и кобальта в количестве 0,03 и 0,04 моль соответственно были растворены в 40 мл воды. Избыток нитрата кобальта обусловлен неполнотой осаждения в условиях процесса по результатам предварительных опытов. В этот же раствор вносился мягкий темплат: глюкоза/фруктоза/галактоза в количестве 0,027 моль или этиленгликоль в количестве 0,08 моль. К полученному раствору приливали 60 мл 4 М раствора гидроксида натрия. Затем к раствору приливали 15 мл 5.4 М азотной кислоты до достижения $pH = 10.0$. Полученную ярко-фиолетовую суспензию выдерживали 24 ч при 100 °С, при этом цвет взвеси становился бурым. Затем осадок фильтровали и промывали 10 л воды [2]. Остаточное содержание катионов натрия в образцах не превышало 0.02 % масс.

Полученные порошки после растирания подвергались термической обработке на воздухе последовательно при 300 °С (500 °С в случае образца, полученного цитратным методом) в течение 3 ч и 700 °С в течение 4 ч.

Исследование образцов физико-химическими методами

Суммарная доступная поверхность образцов, распределение пор по размерам и их объем рассчитаны по изотермам адсорбции азота методом БЭТ. Исследования выполнены на установке ASAP-2400 фирмы Micrometrics (США) после термической обработки образцов в вакууме при 150 °С.

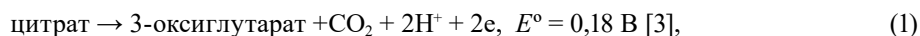
Рентгенофазовый анализ выполнен на дифрактометре D-8 (Bruker) с использованием излучения Cu-K_α ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) при сканировании по точкам с интервалом 0.05° в диапазоне от 20 до 80° со временем накопления 5 с в точке. Точность измерения углов $\Delta\theta$ составляла $0.01 \div 0.02^\circ$, межплоскостных расстояний (Δd) – $\sim 10^{-3} \text{ \AA}$. Идентификацию фаз проводили в соответствии с данными Международной базы данных ICDD.

Термический анализ образцов производился на установке термического анализа Netzsch STA-409 PC Luxx при скорости подачи смеси газов (воздух/аргон = 1/1) 40 мл/мин и скоро-

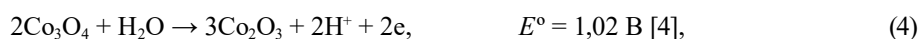
сти нагрева 5 °C/мин до 900 °C. Анализ проводился в корундовых тиглях на навесках массой 20–50 мг.

Химия процессов синтеза образцов

При синтезе цитратным методом избыток лимонной кислоты над имеющимися анионами NO₃⁻ в расчете на превращение последнего в азот обеспечивает надежное образование аморфного геля [1], из которого при термической обработке был получен однофазный оксид LaCoO₃ (JCDD PDF2 00-025-1060). При этом частичное окисление лимонной кислоты до 3-оксиглутарата анионами NO₃⁻ происходит при сушке образца с выделением диоксида азота:



Сухой порошок геля содержит лантан и кобальт в составе сложных хелатных комплексов, которые последовательно разлагаются в ходе термической обработки при температурах 180 и 350 °C с выделением паров воды, NO₂ и CO₂ [1]. На последнем этапе вплоть до температуры 540 °C кислородом воздуха окисляется кобальт и формируется структура перовскита:



Синтез перовскита методом соосаждения в присутствии комплексообразователя – мягкого темплата включает в себя на первом этапе медленное осаждение при повышении *pH* от начального 3.3 (для раствора солей с темплом) до *pH* = 14.8 с образованием алкоголятов кобальта, что подтверждается насыщенной фиолетовой окраской образующейся густой суспензии. Последующее медленное понижение *pH* до 10 раствором азотной кислоты увеличивает количество анионов NO₃⁻ в растворе. При 100 °C происходит медленное окисление темплатов присутствующими в растворе анионами NO₃⁻ с выделением азота или закиси азота (табл. 1). При этом образуется смесь карбоновых кислот, подвергающихся дальнейшей деструкции с постепенным отщеплением концевых карбоксильных групп. Следует отметить, что в отличие от других органических темплатов фруктоза на первом этапе окисляется по связи C₂-C₃, прилегающей к кетонной группе с расщеплением углеродной цепи на оксалат и 2,3,4-тригидроксибутират, который затем окисляется дальше (рис. 1). Продукты окисления медленно понижают *pH* среды, что приводит к повышению концентрации катионов кобальта и лантана в растворе. Это обеспечивает медленную гомогенизацию осадка в условиях, близких к условиям синтеза мелкодисперсных осадков в гидротермальных условиях [2]. Полного растворения осажденных катионов не происходит вследствие уменьшения концентрации анионов NO₃⁻ и связывания образующимися карбоновыми кислотами или в последующем с образованием гидроксидов. Часть кобальта все же теряется в связи с его лучшей растворимостью в сравнении с лантаном, чем и обусловлен берущийся избыток нитрата кобальта. В условиях гидротермального синтеза

Таблица 1. Значения окислительно-восстановительных потенциалов реакций, протекающих в растворе при начальных (E_1) и конечных (E_2) условияхTable 1. Values of the redox potentials of the reactions occurring in the solution under the initial (E_1) and final (E_2) conditions

Реакция	E° , В	T = 25 °C		T = 100 °C	
		pH	E_1 , В	pH	E_2 , В
$2\text{NO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\text{e}^- \rightarrow \text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	1.25	10	0.54	7.5	< 0.59
$2\text{NO}_3^- + 10\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow \text{N}_2\text{O} + 5\text{H}_2\text{O}$	1.12		0.46	7.5	< 0.47
$\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{NO}_2^- + 2\text{OH}^-$	0.01		0.73	7.5	< 0.71
$2\text{NO}_2^- + 4\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^- \rightarrow \text{N}_2 + 8\text{OH}^-$	0.41		1.18	7.5	< 1.12
$2\text{NO}_2^- + 3\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow \text{N}_2\text{O} + 6\text{OH}^-$	0.15		0.03	7.5	< 0.02
$\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2 \rightarrow \text{HOCH}_2\text{-CHO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	-1.12 [5]		-0.50	7.1	< -0.56
$\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CO}_2 + 10\text{H}^+ + 10\text{e}^-$	-0.20 [5]		-0.45	7.1	< -0.38
глицерат + $5\text{OH}^- \rightarrow$ тартронат + $4\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$ **	-0.80 [6]		-0.64	7.5	< -0.33
глюкоза + $6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 6\text{CO}_2 + 24\text{H}^+ + 24\text{e}^-$ ***	0.40 [7]		1.06	7.5	< -1.05

* остальные стадии окисления этиленгликоля имеют более низкие потенциалы;

** наиболее энергетически затратная стадия окисления концевой гидроксильной группы при наличии другой карбоксильной группы в глицерине аналогична стадии окисления концевой гидроксильной группы в глюкозе, галактозе, 2,3,4-тригидроксипантеновой кислоте и продуктах их окисления;

*** близкий потенциал имеет галактоза в виду идентичного химического строения и аналогичной энтальпии образования.

* the remaining stages of ethylene glycol oxidation have lower potentials;

** the most energy-intensive stage of oxidation of the terminal hydroxyl group in the presence of another carboxyl group in glycerol is similar to the stage of oxidation of the terminal hydroxyl group in D-glucose, D-galactose, tartronic acid and their oxidation products;

*** similar potential has D-galactose due to its identical chemical structure and similar enthalpy of formation.



Рис. 1. Схема окисления органических темплатов в гидротермальных условиях

Fig. 1. Scheme of the oxidation of organic templates in hydrothermal conditions

следует ожидать формирования в продуктах смеси гидроксидов, карбонатов и карбоксилатов кобальта с лантаном.

Получаемое соединение-предшественник в случае использования этиленгликоля согласно данным рентгенофазового анализа (рис. 2) содержит плохо окристаллизованные фазы $\text{La}(\text{OH})_3$ (JCD PDF2 00-006-0585), $\text{Co}(\text{OH})_2$ (JCD PDF2 00-045-0031), некоторое количество фазы ги-

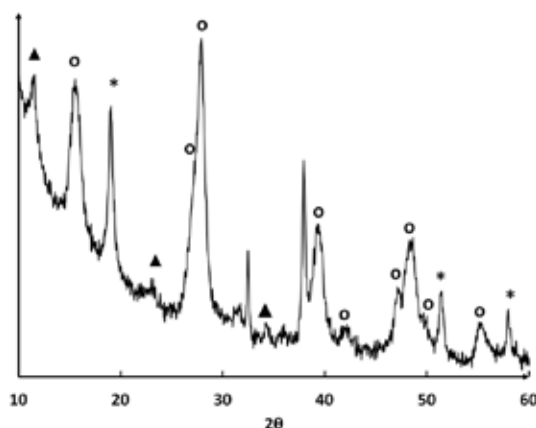


Рис. 2. Дифрактограмма соединения-предшественника, полученного с применением этиленгликоля. Обозначения на рисунке: o – La(OH)_3 , * – Co(OH)_2 , ▲ – слоистый $\text{Co}_{10}\text{O}_2(\text{OH})_{17}(\text{NO}_3)_2$

Fig. 2. X-Ray diffractogram of precursor compound obtained using ethylene glycol. Designations in the figure: o – La(OH)_3 , * – Co(OH)_2 , ▲ – layered $\text{Co}_{10}\text{O}_2(\text{OH})_{17}(\text{NO}_3)_2$

дроксида нитрата кобальта $\text{Co}_{10}\text{O}_2(\text{OH})_{17}(\text{NO}_3)_2$ со структурой типа гидроталькита (JCDD PDF2 00-046-0605). Соединения-предшественники в случае использования моносахаридов состоят из аморфной фазы.

Термический анализ

Термический анализ на воздухе (рис. 3) четырех полученных методом соосаждения образцов показал различия между проанализированными образцами. Наблюдаемые эффекты описаны в табл. 2. Основное различие между образцами заключается в разной наблюдаемой глубине деструкции органического темплата в условиях гидротермального синтеза. Так, в случае образца, полученного с использованием этиленгликоля, на термической кривой отчетливо наблюдаются лишь эффекты по дегидратации гидроксидов лантана, кобальта, формированию фазы перовскита и разрушению основного карбоната лантана (эффекты 1, 2, 4, 7, 8). При этом значение массовых потерь эффектов 2 и 4 составляют 5.4 и 5.7 % масс и являются близкими к теоретическим потерям 4.5 и 6.4 % масс. Отсутствие других термических эффектов до 500 °C наглядно подтверждает полное отсутствие как оксалатов, так и карбонатов кобальта в образце, т. е. полную деструкцию этиленгликоля в условиях синтеза. Это согласуется с данными рентгеновского фазового анализа исходного образца (см. рис. 2). Таким образом, фаза Co_3O_4 в этом образце возникает уже при 200 °C. Данный образец обладает наибольшей удельной поверхностью ($16.4 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$) (табл. 3) среди полученных совместным осаждением образцов.

Образование поверхностной пленки оксида-карбоната лантана $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ характерно при синтезе содержащих лантан перовскитов [12, 13] при наличии в газовой фазе CO_2 или карбонатов в твердой фазе. Это обусловлено существованием термодинамически более устойчивых фаз LaOHCO_3 до 520 °C и $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ до 900 °C, чем $\text{La(OH)}_3/\text{LaOON}$ и La_2O_3 соответственно. При этом в объеме частиц образца формируется термодинамически более выгодная фаза перовскита LaCoO_3 . Наиболее значительный термический эффект (8) у образца, полученного с применением этиленгликоля, вызван самой развитой поверхностью, т. е. самой большой площадью

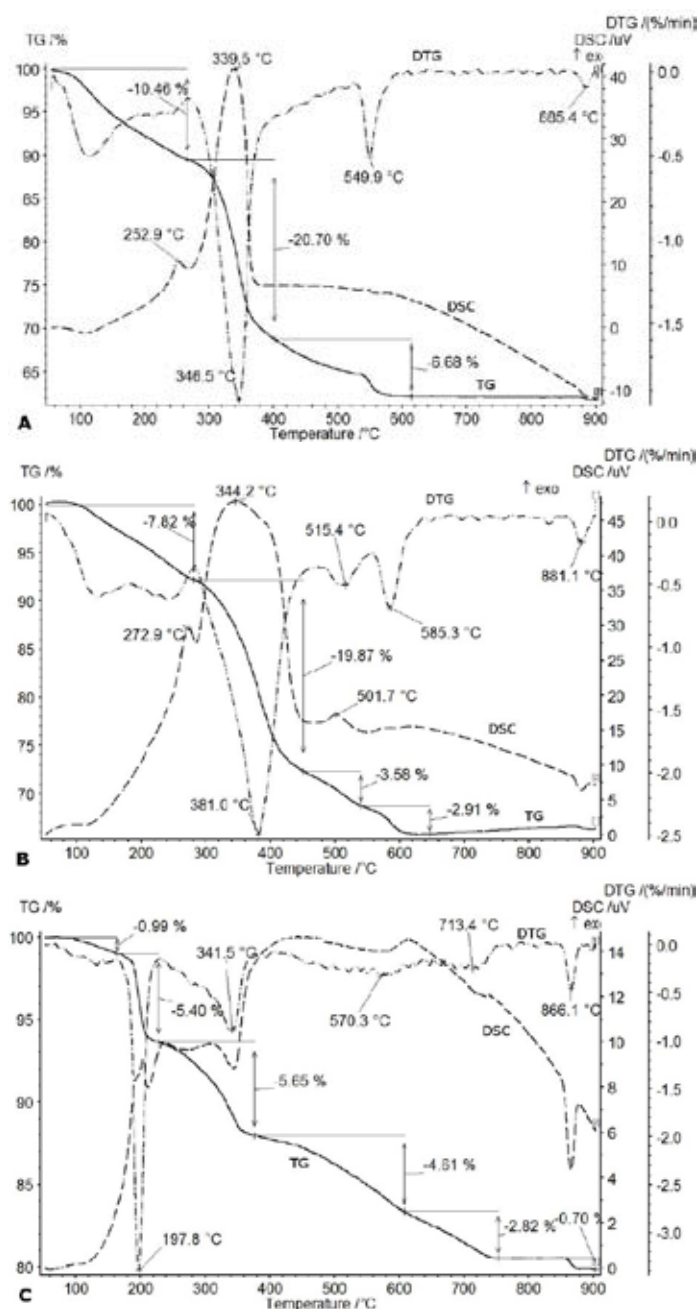


Рис. 3. Термические кривые образцов, полученных с применением глюкозы (А), фруктозы (В) и этиленгликоля (С)

Fig. 3. DTA curves of samples obtained with the use of D-glucose (A), D-fructose (B) and ethylene glycol (C)

пленки фазы $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, а самый невыраженный – у образца, полученного с применением фруктозы, что обусловлено низкой поверхностью и малым содержанием фазы $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$. При этом возникает эта пленка при температуре 510 °C [12] путем разложения фазы LaOHCO_3 , появление которой в соединении-предшественнике при синтезе наиболее правдоподобно. Термический

Таблица 2. Наблюдаемые термические эффекты в образцах, полученных с применением глюкозы, фруктозы и этиленгликоля. Для образцов, полученных с применением галактозы и фруктозы, наблюдается близкая картина

Table 2. Observed thermal effects in samples obtained with D-glucose, D-fructose and ethylene glycol. For samples obtained with the use of D-galactose and D-fructose, a similar pattern is observed

№	T _{эфф} , °C	Использованный темплат	Предполагаемый процесс	Примечание
1	< 150	все	Удаление воды	-
2	200	этиленгликоль	$12\text{Co}(\text{OH})_2 + 2\text{O}_2 \rightarrow 4\text{Co}_3\text{O}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$	[8]
3	250 270	глюкоза фруктоза	Дегидратация $\text{CoCO}_3 \cdot \text{Co}(\text{OH})_2$	[9]
4	350	все	$\text{La}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{LaOON} + \text{H}_2\text{O}$	[10]
5	340-380	глюкоза фруктоза	$5\text{CoCO}_3 \cdot \text{Co}(\text{OH})_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{Co}_3\text{O}_4 + 5\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $3\text{CoC}_2\text{O}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{Co}_3\text{O}_4 + 6\text{CO}_2$	[9] [11]
6	500-510	фруктоза	$2\text{La}(\text{OH})\text{CO}_3 \rightarrow \text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$	[12]
7	550	глюкоза	$12\text{LaOON} + 4\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{O}_2 \rightarrow 12\text{LaCoO}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$	[10]
	570	этиленгликоль		
	580	фруктоза		
8	870	все	Разложение пленки поверхностного карбоната: $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{La}_2\text{O}_3 + \text{CO}_2$	[12]

Таблица 3. Синтез образцов: $n_0/n_{\text{расч}}$ – соотношение исходного к расчетному количеству анионов NO_3^- в случае восстановления до азота для полного окисления темплата; конечное значение pH среды в условиях синтеза при 100 и 25 °C; текстурные характеристики после термообработки

Table 3. Sample synthesis: n_0/n_{calc} – the ratio of the initial to the calculated number of NO_3^- anions in the case of reduction to nitrogen for complete oxidation of the template; final pH of the medium under synthesis conditions at 100 and 25 °C; textural characteristics after heat treatment

темплат	Синтез				Текстура	
	$n_0/n_{\text{расч}}$	pH		цвет	$S_{\text{уд}}$, м ² /г	$d_{\text{пор}}$, нм
		100 °C	25 °C			
лимонная кислота	0.63*	-	-	голубой	4.3	29
этиленгликоль	1.6	7.1	8.4	кремовый	16.4	23
глюкоза	2.0	7.4	8.8	бурый	6.3	24
галактоза	2.0	7.5	8.9	бурый	6.3	14
фруктоза	2.0	7.5	8.9	бурый	6.0	18

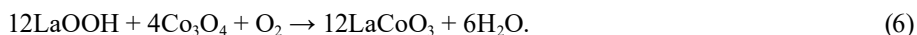
* предполагается частичное окисление с образованием на заключительном этапе ацетона.

* partial oxidation is assumed with the formation of acetone at the final stage.

эффект (6) может быть невыраженным, если содержание фазы LaOHCO_3 невелико, как в случае образцов, полученных с применением этиленгликоля и глюкозы.

У образцов, полученных с применением глюкозы и фруктозы, ситуация оказывается более сложной. В результатах их термического анализа отсутствует стадия окислительной дегидратации $\text{Co}(\text{OH})_2$, а также наблюдается значительная потеря массы при температуре 300÷400 °C. Термические эффекты расщепления оксалата и основного карбоната (эффект 5) кобальта в об-

разцах, полученных с применением глюкозы и фруктозы, указывают на присутствие продуктов гидротермального расщепления темплата. Избыточное содержание анионов NO₃⁻ в растворе во время синтеза должно было обеспечить полную деструкцию темплатов, однако этого не происходит, что может быть обусловлено более прочным связыванием темплата и продуктов его окисления с катионами металлов. Более того, пространственное строение исходного темплата и продуктов его окисления может оказывать влияние как на взаимное расположение катионов лантана и кобальта в соединении-предшественнике, так и на остаточное содержание органического темплата, разложение которого влияет на текстурные характеристики синтезируемых образцов. Различие температуры эффектов между глюкозой и фруктозой может быть обусловлено нарушением гомогенизации катионов лантана и кобальта в ближнем порядке в соединениях-предшественниках вследствие различий при формировании осадков, что ведет к возникновению двух фаз, содержащих отдельно кобальт и лантан. Но галактоза и глюкоза являются лишь оптическими изомерами, а галактоза и фруктоза, имеющие близкую потерю массы, окисляются разными путями (рис. 1). Вероятно, что в случае галактозы и фруктозы их промежуточные продукты расщепления за счет более прочного связывания с кобальтом и лантаном медленнее окисляются, что может замедлять процессы растворения/осаждения катионов во время синтеза. Предположение о возникновении двух смешанных фаз, содержащих кобальт и лантан в случае образца на основе фруктозы, подтверждается наблюдением в этом образце термического эффекта разложения основного карбоната лантана (6), практически не проявляющегося на остальных образцах. Также для формирования перовскита в этом образце требуется наиболее высокая температура ~580 °С, что обусловлено необходимостью более высокой энергии для перестройки кристаллической структуры. Подобная ситуация с нарушенной гомофазностью наблюдается также для образца, полученного с применением этиленгликоля. Это обусловлено глубокой деструкцией этиленгликоля, что в условиях синтеза (значения *pH* были близки к *pH* растворения гидроксидов кобальта и лантана) привело к их частичной раздельной кристаллизации. В итоге у этого образца термический эффект формирования перовскита самый длительный (эффект 7). Так, у образца, полученного на основе глюкозы, не наблюдается нарушения гомофазности: формирование LaCoO₃ завершается в одну стадию при температуре 550 °С:



У двух других образцов наблюдается два этапа формирования перовскита. Для образца, полученного на основе фруктозы, этот этап имеет термические эффекты 540 и 585 °С, а для образца, полученного на основе этиленгликоля, – 570 и 740 °С. При этом второй эффект связан с двумя процессами:



Размер пор в образцах зависит от условий их формирования. В случае образца, полученного цитратным методом, значительное количество лимонной кислоты при расщеплении обеспечивает самые большие поры в получаемом образце. Образец, полученный на основе этилен-

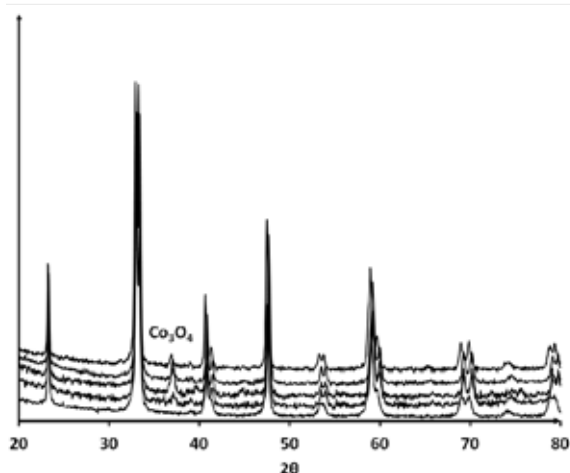


Рис. 4. Дифрактограммы синтезированных образцов после термической обработки. Снизу вверх образцы, полученные с применением: лимонной кислоты, глюкозы, этиленгликоля, галактозы и фруктозы. Все рефлексy принадлежат LaCoO_3 , рефлекс 36.9° – Co_3O_4

Fig. 4. X-Ray diffractograms of the synthesized samples after heat treatment. From bottom up samples obtained using: citric acid, D-glucose, ethylene glycol, D-galactose and D-fructose. All reflexes belong to LaCoO_3 , reflex 36.9° – Co_3O_4

гликоля, обладает самой развитой поверхностью и сравнимым диаметром пор, сохраняющихся в условиях термической обработки. Диаметр пор в образцах на основе моносахаридов оказывается самым малым. Это может быть обусловлено значительной перестройкой кристаллической структуры этих образцов во время формирования перовскита в результате нарушения гомогенизации катионов в ходе синтеза.

Все образцы после термической обработки, согласно данным рентгенофазового анализа, состояли из оксида LaCoO_3 со структурой типа перовскита (JCDD PDF2 00-025-1060) с небольшой примесью Co_3O_4 (JCDD PDF2 00-009-0418) в случае образцов, полученных с использованием органических темплатов (рис. 4).

Предложенная оригинальная методика мягкого гидротермального синтеза представляет интерес для синтеза массивных перовскитов с благородными металлами, включение которых в перовскит затруднительно. При этом приоритетным может являться использование сахаров, таких как глюкоза, продукты расщепления которой не приводят к нарушению гомофазности в результате образования прочных комплексов на промежуточных этапах, как в случае фруктозы. Однако быстрое расщепление, как в случае использования этиленгликоля, тоже отрицательно влияет на гомофазность получаемого образца.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А17-117041110045-9). Авторы благодарны И.Ю. Молиной за помощь в работе и П.А. Симонову за ценные обсуждения.

Список литературы

1. Predoana L., Malic B., Kosec M., Scurtu M., Caldararu M., Zaharescu M. Phase formation and electrical properties of the LaCoO_3 obtained by water-based sol-gel method with citric acid. *Processing and Application of Ceramics 2009*. Vol. 3(1-2), P. 39-42.
2. Boyjoo Y., Wang M., Pareek V.K., Liu J., Jaroniec M. Synthesis and applications of porous non-silica metal oxide submicrospheres. *Chemical Society Reviews 2016*. Vol. 43, P. 6013-6047.
3. Pacioni N.L., Barsarelli C.D., Rey V., Veglia A.V. Synthetic Routes for the Preparation of Silver Nanoparticles. A. Mechanistic Perspective. *Silver Nanoparticle Applications: In the Fabrication and Design of Medical and Biosensing Devices*. Cham: Springer, 2015. P. 13-46.
4. Porthault H., Le Cras F., Baddour-Hadjean R., Pereira-Ramos J.P., Franger S. One step synthesis of lamellar R-3m LiCoO_2 thin films by an electrochemical-hydrothermal method. *Electrochimica Acta 2011*, Vol. 56(22), P. 7580-7585.
5. Lowy D.A., Jitaru M. Electroreduction of Carbon Dioxide. *Electrochemically Enabled Sustainability: Devices, Materials and Mechanisms for Energy Conversion*. CRC. Press, 2014. 519 p.
6. Zhanga Z., Xina L., Qi J., Chadderdon D.J., Sunb K., Warskoa K.M., Li W. Selective electro-oxidation of glycerol to tartronate or mesoxalate on Au nanoparticle catalyst via electrode potential tuning in anion-exchange membrane electro-catalytic flow reactor. *Applied Catalysis B: Environmental 2014*, Vol. 147, P. 871-878.
7. Bleam William F. Soil and Environmental Chemistry. 2nd ed. Academic Press, 2016. 586 p.
8. Ebrahimzade H., Khayat G.R., Schaffie M. Preparation and kinetic modeling of $\beta\text{-Co(OH)}_2$ nanoplates thermal decomposition obtained from spent Li-ion batteries. *Advanced Powder Technology 2017*, Vol. 28(10), P. 2779-2786.
9. EI-Shobaky G.A., Ahmad A.S., AI-Noaimi A.N., EI-Shobaky H.G. Thermal decomposition of basic cobalt and copper carbonates. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 1996*. Vol. 46, P. 1801-1808.
10. So-Jin Kim, Won-Kyu Han, Sung-Goon Kang, Min-Su Han, Young-Hun Cheong. Formation of lanthanum hydroxide and oxide via precipitation. *Solid State Phenomena 2008*. Vol. 135, P. 23-26.
11. Nikumbh A.K., Athare A.E., Raut V.B. A study of the thermal decomposition of cobalt(II) and nickel(II) oxalate dihydrate using direct current electrical conductivity measurements. *Thermochimica Acta 1991*, Vol. 186, P. 217-233.
12. Bakiz B., Guinneton F., Arab M., Benlhachemi A., Gavarria J-R. Elaboration, Characterization Of LaOHCO_3 , $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ And La_2O_3 Phases And Their Gas Solid Interactions With CH_4 And CO Gases. *Moroccan Journal of Condensed Matter 2010*, Vol. 12(1), P. 60-67.
13. Royer S., Duprez D., Can F., Courtois X., Batiot-Dupeyrat C., Laassiri S., Alamdari H. Perovskites as Substitutes of Noble Metals for Heterogeneous Catalysis: Dream or Reality. *Chemical Review 2014*, Vol. 114, P. 10292-10368.